

# 现代仪器分析

马登龙 副教授

# 第十一章 原子质谱法 (Atomic Mass Spectrometry, AMS)

## 本章要点

- ✓ 质谱法的分类
- ✓ 原子质谱法的基本原理；
- ✓ 原子质谱仪的主要性能指标
- ✓ 原子质谱仪器的基本组成；
- ✓ 原子质谱仪器各部件的功能
- ✓ 电感耦合等离子体质谱法的基本装置
- ✓ ICP-MS的干扰、消除方法及应用。

# 第十一章 原子质谱法

## (Atomic Mass Spectrometry, AMS)

- 一、概述

- ✓ **质谱法**——通过将样品转化为运动的**气态离子**，利用不同离子在电场或磁场中运动行为的不同，把离子按**质荷比** ( $m/z$ ) 大小进行分离记录的分析方法。所获得结果即为**质谱图** (亦称质谱)。
- ✓ **功能**——定性和定量分析、复杂化合物的结构分析、同位素比的测定、固体表面的结构和组成分析等。

# 1、发展简史

Joseph John Thomson,  
1856年—1940年

- 1897年，究稀薄气体放电的实验中，**证明了电子的存在**，测定了电子的**荷质比**，轰动了整个物理学界；
- 1906年荣获**诺贝尔物理学奖**；
- 担任剑桥大学卡文迪许实验（Cavendish Laboratory）物理教授及实验室主任的34年；
- 发明了第一台质谱仪，并用它发现了**Ne**的两种同位素 $^{22}\text{Ne}$ 和 $^{24}\text{Ne}$ 。早期的工作主要是测定原子量，同时用它发现了许多稳定同位素(**stable isotope**)，如： $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ ； $^{16}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 等

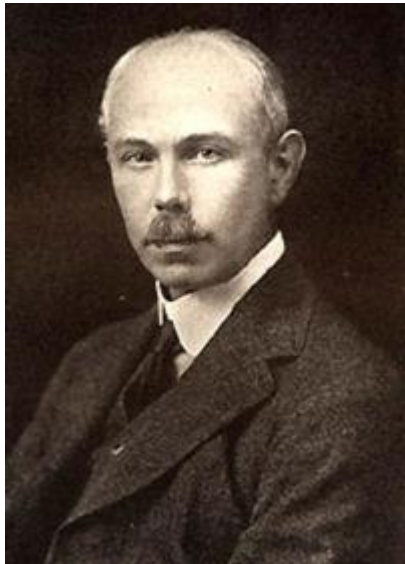
卡文迪许实验室（Cavendish Laboratory）即是剑桥大学的物理系，由电磁学之父詹姆斯·克拉克·麦克斯韦于1871年创立，发现电子、中子、发现原子核的结构、发现DNA的双螺旋结构等，1904年至1989年的85年间一共产生了29位诺贝尔奖得主



汤姆逊和卢瑟福师徒



质谱仪雏形



阿斯顿 Francis William Aston 1877-1945，英国物理学家，剑桥卡文迪许实验室

- ✓ **首次制成了聚焦性能较高的质谱仪，**
- ✓ 并用此来对许多元素的同位素及其丰度进行测量，从而肯定了同位素的普遍存在；
- ✓ 提出了元素质量的整数法则，他荣获了1922年的诺贝尔化学奖；
- ✓ 1922年出版专著Isotopes (《[同位素](#)》)，1933年重印时更名为Mass-spectra- and Isotopes (《[质谱与同位素](#)》)

- 1935年，马陶赫(Marttauch)和赫佐格(R.Herzog)根据他们的双聚焦理论，研制出**双聚焦质谱仪**。
- 1940年，尼尔(Nier)设计出单聚焦磁质谱仪，又于1960年设计并制成了一台小型的双聚焦质谱仪。
- 1942年，第一台商品质谱仪。
- 1953年，由鲍尔(Paul)和斯坦威德尔(Steinwedel)提出四极滤质器；同年，由威雷(Wiley)和麦克劳伦斯(Mclarens)设计出**飞行时间质谱仪**原型。
- 1954年，英格拉姆(Inghram)和海登(Hayden)报道的Tandem系统，即**串联的质谱系统(MS/MS)**。
- 1955年，Wiley & Mclarens 飞行时间质谱仪。
- 1960's, 开发GC/MS。
- 1974年，回旋共振质谱仪。
- 1979年，传送带式LC/MS接口成为商业产品。
- 1982年，离子束LC/MS接口出现。

- 1984年, John Fenn发明一种软电离离子源, 即电喷雾电离源(ESI), 大力促进了质谱技术在大分子分析领域, 特别是生物大分子领域的应用。
- 1988年, 电喷雾质谱仪首次应用于蛋白质分析。
- 1989年, Hens G. Dohmelt和 W. Paul,因离子阱 (Iontrap) 的应用获**诺贝尔物理奖**。
- 1990年, Katta and Chait 电喷雾电离质谱观察蛋白质构象改变。
- 1993年, 商品电喷雾质谱仪。
- 1995年, 付立叶变换离子回旋共振质谱仪 (与ESI和MALDI联用) 。
- 1998年, 高分辨飞行时间质谱仪 (DelayExtract, Reflectron技术) 。
- 2002年, J. B. Penn 和田中耕一因电喷雾电 (electronspray ionization, ESI) 质谱和基质辅助激光解吸电离(matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI)质谱获**诺贝尔化学奖**。
- 2014年, Mr.ienore发布了一种反冲质谱仪的构想。

## 2、质谱法分类

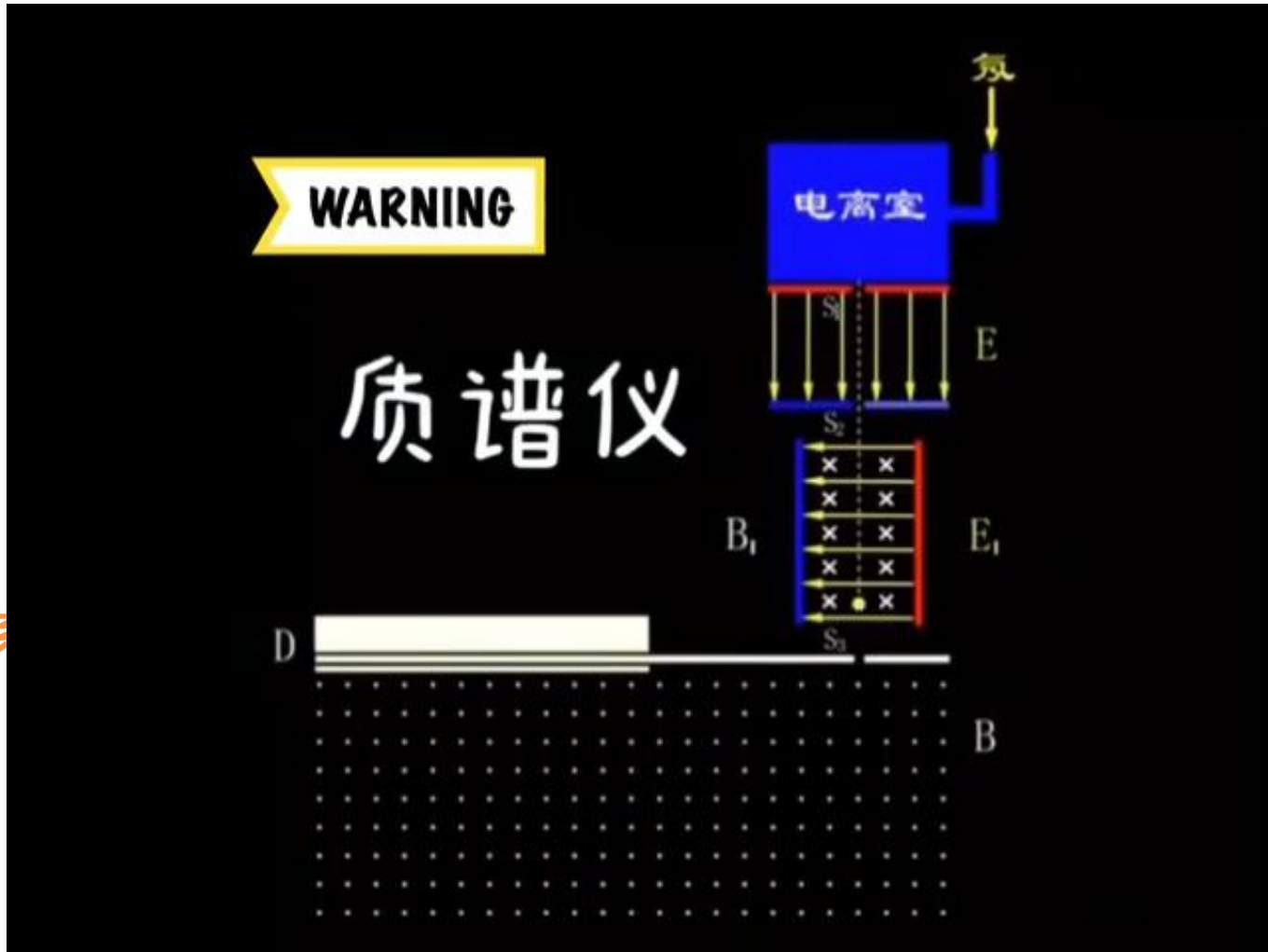
- ✓ 按研究对象, 分为**原子质谱法**(Atomic Mass Spectrometry)和**分子质谱法**(Molecular Mass Spectrometry)。
- ✓ 按用途可分为**无机质谱、有机质谱、同位素质谱**, 此外还有**二次离子质谱, 氦质谱**等。
- ✓ 在各类质谱仪中, 进行有机分析的仪器约占总数的80%。



# 二、基本原理

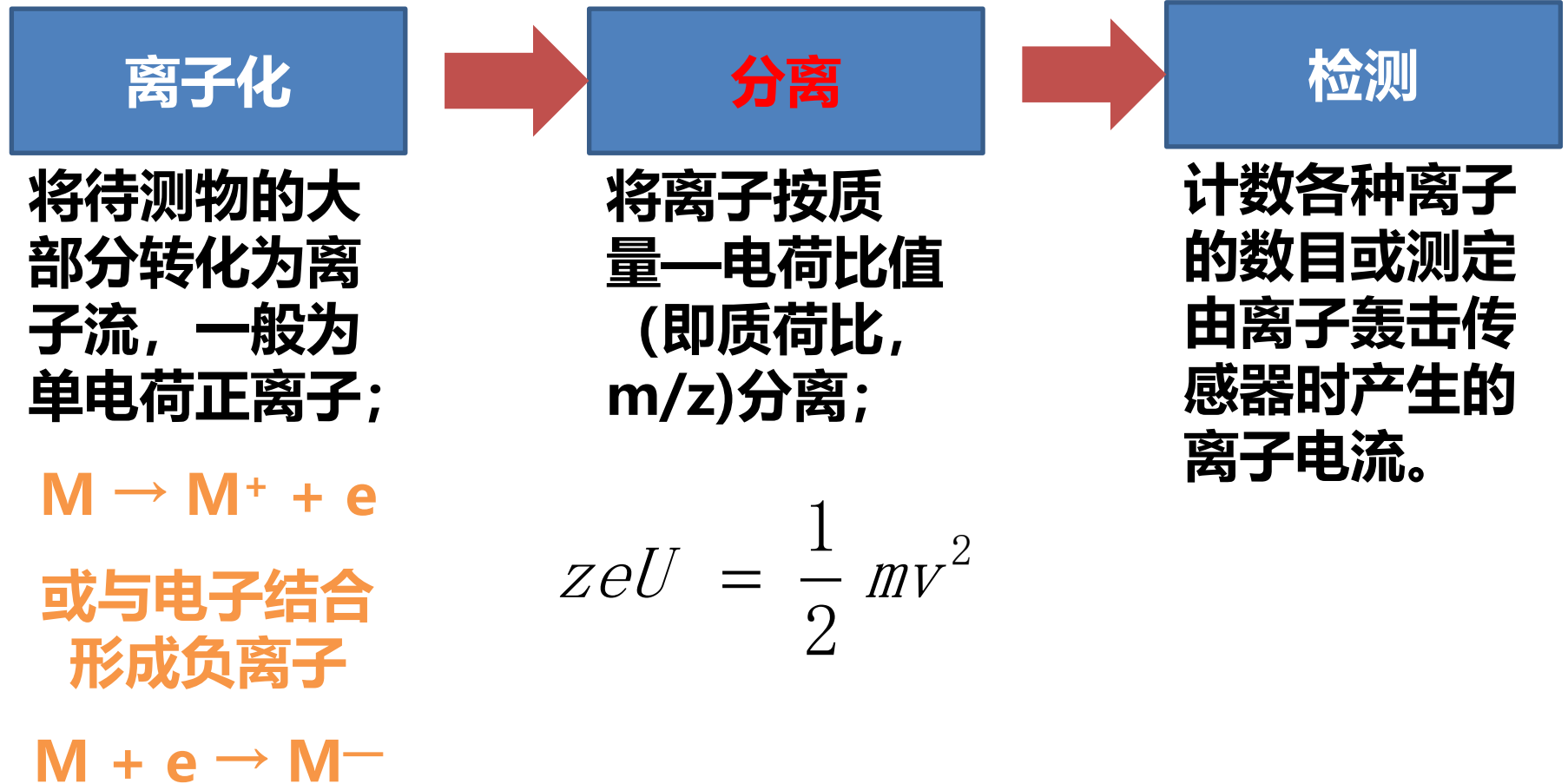
## 1.原子质谱法基本过程

进样



## 二、基本原理

### 1. 原子质谱法基本过程



## 分离

将离子按质量—电荷比值  
(即质荷比,  
 $m/z$ )分离;

- ◆ 荷电离子被加速电压加速, 产生一定的速度 $v$ , 与质量、电荷及加速电压 $U$ 有关:

$$zeU = \frac{1}{2} mv^2 \quad (1)$$

- ◆ 加速离子进入一个强度为 $H$ 的磁场, 发生偏转, 半径为:

合并 (1)、(2)

$$\frac{m}{q} = \frac{H^2 r^2}{2U}$$



$$mv^2/r = qvH$$

$$r = \frac{mv}{qH} = \frac{mv}{zeH} \quad (2)$$

- ✓ 当  $r$  为仪器设置不变时, 改变加速电压或磁场强度, 则不同 $m/z$ 的离子依次通过狭缝到达检测器, 形成质量谱, 简称质谱。

## 2、质谱法中的相对原子质量和质荷比

- 同位素 (isotope)** 是同一元素的原子序数 (质子数) 相同、原子质量不同的原子。同位素化学性质相近, 但物理性质不同。

几种常见同位素的精确质量及天然丰度表

元素	同位素	确切质量	天然丰度 (%)	元素	同位素	确切质量	天然丰度 (%)
H	$^1\text{H}$	1.007825	99.98	P	$^{31}\text{P}$	30.973763	100.00
	$^2\text{H(D)}$	2.014102	0.015	S	$^{32}\text{S}$	31.972072	95.02
C	$^{12}\text{C}$	12.000000	98.9		$^{33}\text{S}$	32.971459	0.85
	$^{13}\text{C}$	13.003355	1.07		$^{34}\text{S}$	33.967868	4.21
N	$^{14}\text{N}$	14.003074	99.63		$^{35}\text{S}$	35.967079	0.02
	$^{15}\text{N}$	15.000109	0.37	Cl	$^{35}\text{Cl}$	34.968853	75.53
O	$^{16}\text{O}$	15.994915	99.76		$^{37}\text{Cl}$	36.965903	24.47
	$^{17}\text{O}$	16.999131	0.03	Br	$^{79}\text{Br}$	78.918336	50.54
	$^{18}\text{O}$	17.999159	0.20		$^{81}\text{Br}$	80.916290	49.96
F	$^{19}\text{F}$	18.998403	100.00	I	$^{127}\text{I}$	126.904477	100.00

➤ 考虑到同一元素存在不同的同位素，自然界中，元素的相对原子质量（Ar）由下列式子计算：

$$A_r = A_1p_1 + A_2p_2 + \dots + A_n p_n = \sum_{i=1}^n A_i P_i$$

$A_i$ 为元素某一同位素的相对原子质量； $P_i$ 为该同位素的丰度。

通常情况下，讨论离子为正离子，质荷比为离子的原子质量 $m$ 与其所带电荷数 $z$ 之比。因此

$$^{12}\text{C}_1\text{H}_4^+ \text{的 } m/z = 16.035/1 = 16.035$$

$$^{13}\text{C}_1\text{H}_4^{2+} \text{的 } m/z = 17.035/2 = 8.518$$

## 三、 质谱仪器的主要性能

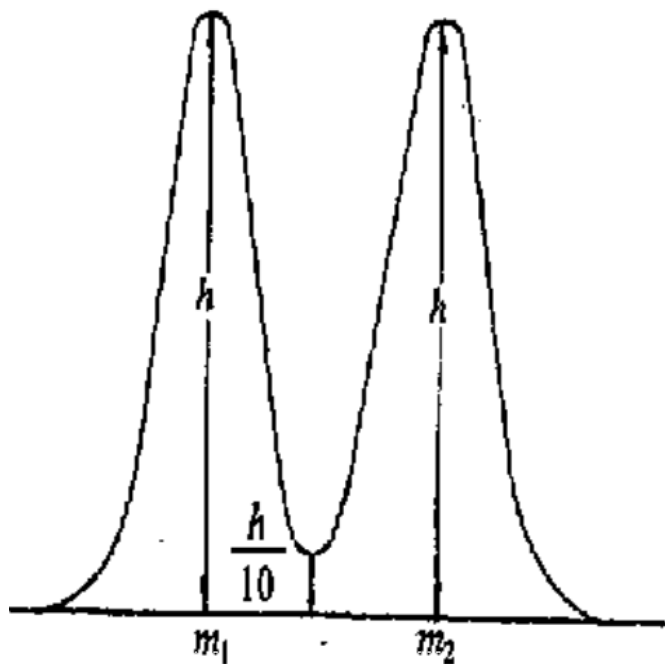
- 1. 质量测定范围

表示质谱仪器能够分析试样的相对原子质量或相对分子质量) 范围。

## 2、分辨率

分开两个相邻质量数离子的能力；两个**相等强度**的相邻峰(质量分别为 $m_1$ 和 $m_2$ )，当两峰间的峰谷不大于峰高的**10%**时，则可认为两已分开，其分辨率 $R$ 为：

$$R = \frac{m_1}{m_2 - m_1} = \frac{m_1}{\Delta m}$$



- ✓ 实际过程很难找到相邻且峰高相等的两个峰，同时峰谷又为峰高的10%，通常选择任意单峰，测其峰高**5%**处的峰宽：

$$R = \frac{m}{W_{0.05}}$$

- ✓ 决定离子分辨率的几个因素：**离子通道的半径；加速器与收集器的狭缝宽度；离子源的性质**。分辨本领几乎决定了质谱仪的价格，分辨率500左右一般满足一般有机分析的要求

某些典型质谱仪器的比较

类型	近似质量范围	近似分辨本领
双聚焦	2~5000	13000~20000
	1~240	1000~2500
单聚焦	1~1400	2500
	2~700	500
	2~150	100
飞行时间	1~700	150~250
	0~250	130
四极滤质器	2~300	200~500
	2~80	20~50



# 3、灵敏度

绝对灵敏度

可以检测到的  
最小样品  
量

相对灵敏度

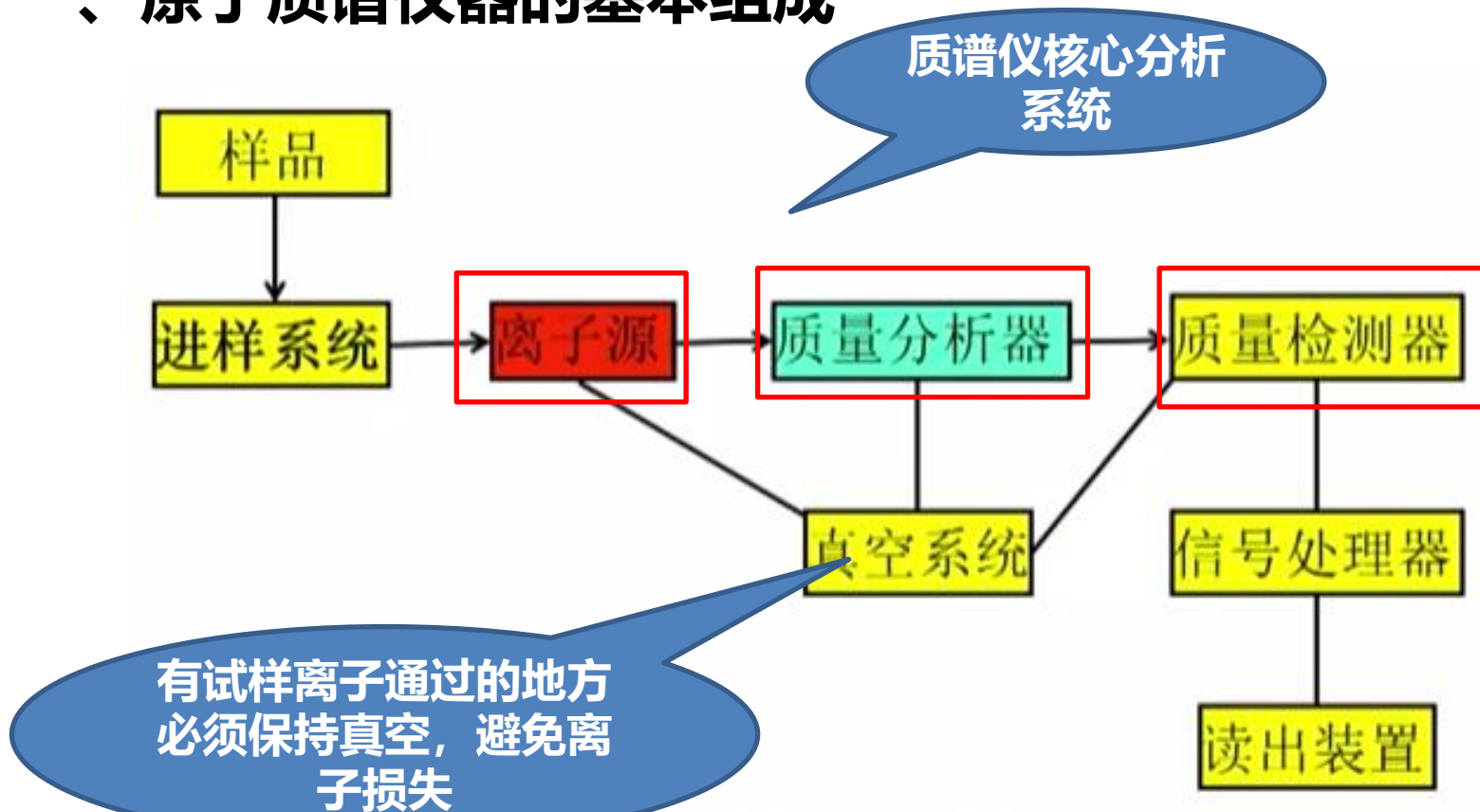
仪器可以同时  
检测的大组分  
与小组分含量  
之比

分析灵敏度

输入仪器的样  
品量与仪器输  
出的信号之比

# 11.2 原子质谱仪器的基本组成及各部件功能

## 一、原子质谱仪器的基本组成

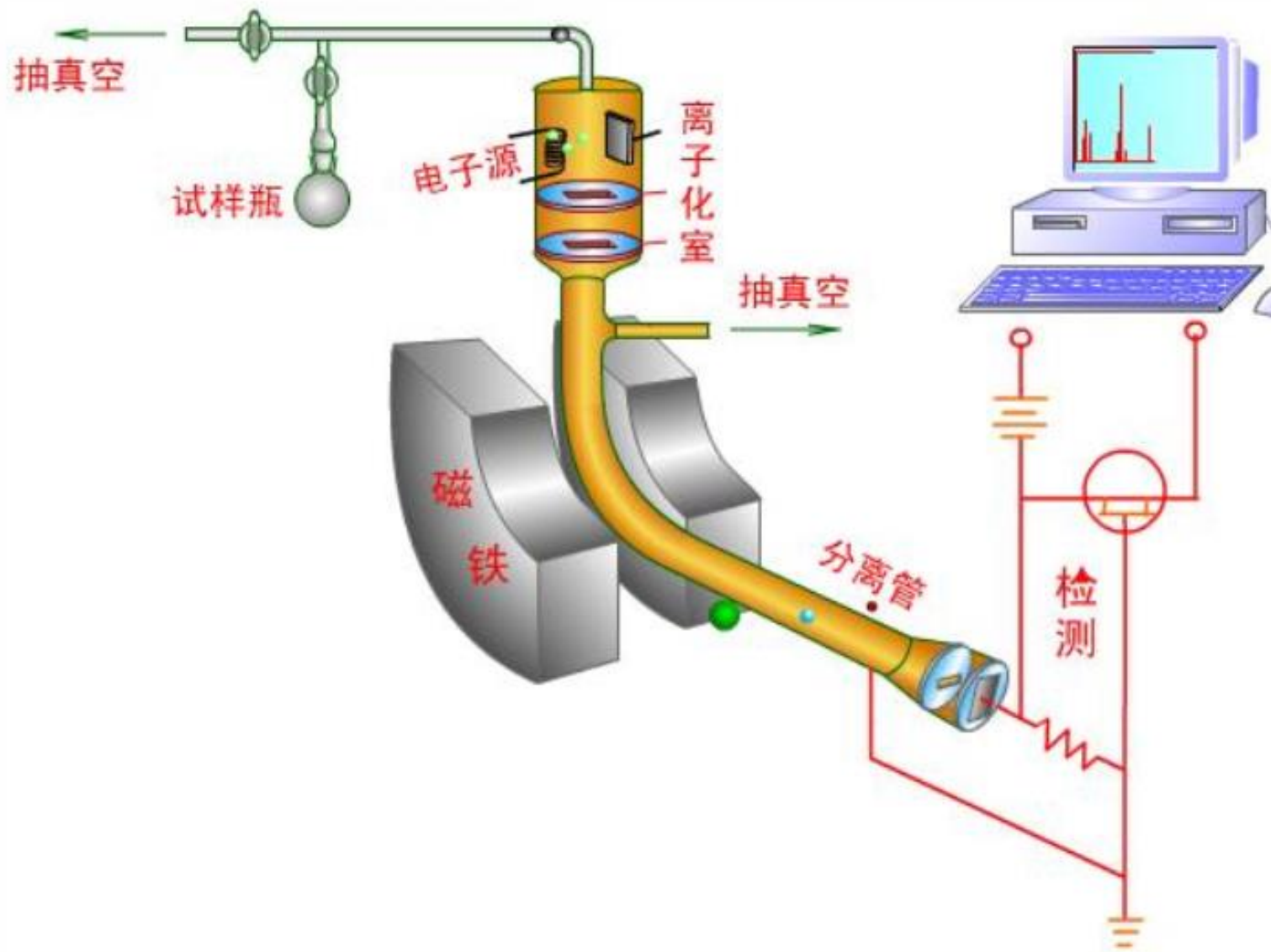


质谱仪器组成方框图



**Thermo**  
SCIENTIFIC

# 扇形场质谱仪结构



# 1、进样系统

**气体——直接导入或用气相色谱进样；**

**液体——加热汽化或雾化进样；**

**固体——用直接进样探头；**

## 2、离子源(室)

——将引入的样品转化为离子

➤ 常用的离子源:

✓ 高频火花源

✓ 电感耦合等离子体

✓ 辉光放电

✓ 和AES分析的光源是基本相似的

# (1) 高频火花源(Spark)

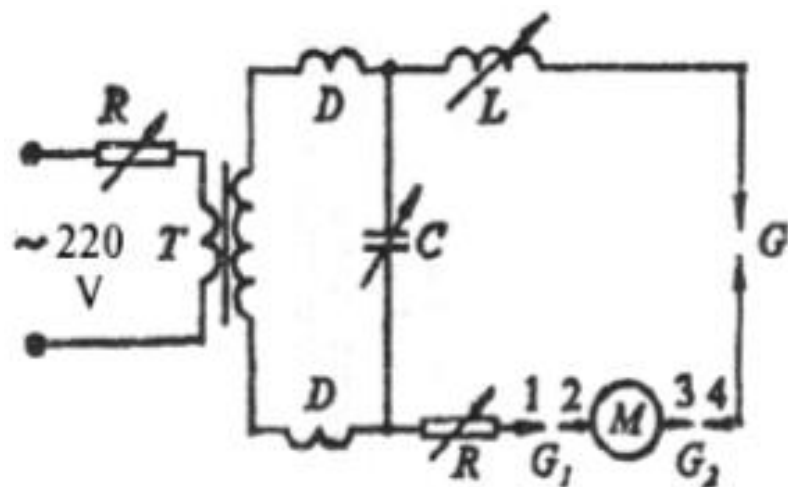
- ✓ 利用高频火花放电对试样进行蒸发、电离，产生离子流。
- ✓ 被测试样直接（或与石墨混压）作为离子源的一个或两个电极，在真空状态下，施加约30kV的脉冲高频电压，电极之间产生的电火花是的试样蒸发并离子化；

## 优点

元素分析灵敏度高，可分析复杂样品(60种元素)、谱图简单、线性范围宽。适合于金属、合金和地质等样品的定性、半定量分析。

## 缺点

能量分散较大，对质量分析器要求较高（必须使用双聚焦分析器），价格昂贵。



E—电源 R—可变电阻 T—升压变压器  
 D—扼流圈 C—可变电容 L—可变电感  
 G—分析间隙  $G_1, G_2$ —断续控制间隙  
 M—同步电机带动的断续器

高压火花发生器



## (2) 电感耦合等离子体 (ICP) 离子源

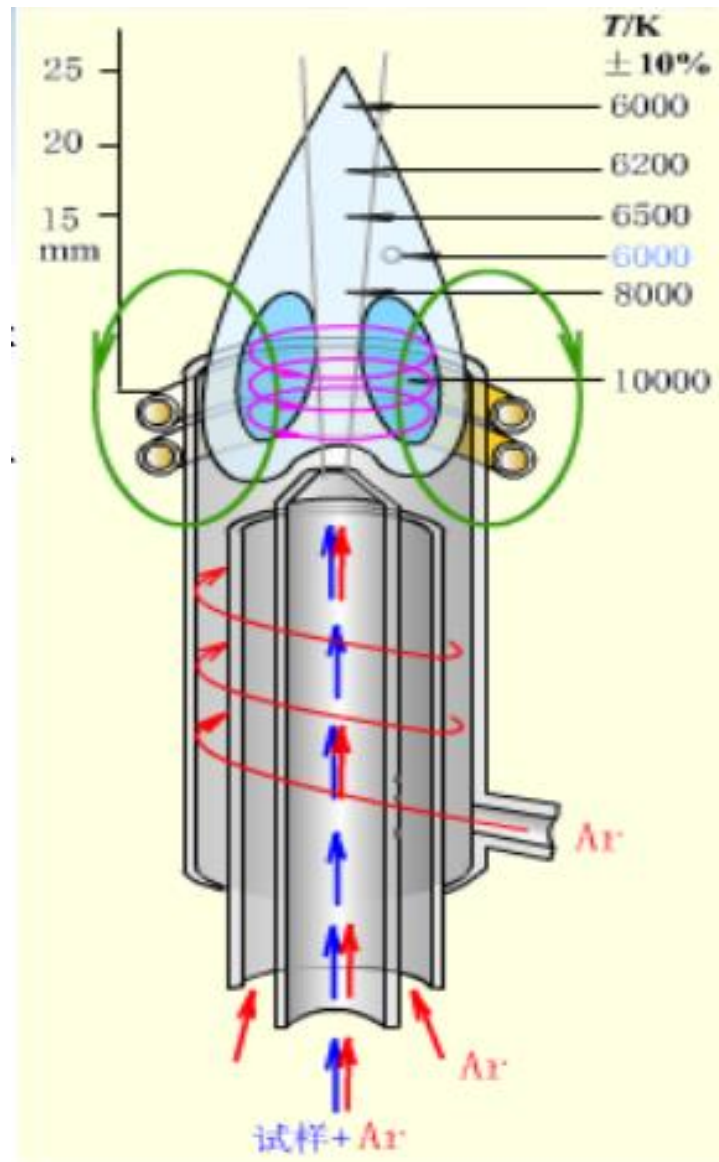
- ✓ 利用电感耦合等离子体放电对试样进行蒸发、电离，产生离子流。
- ✓ 自20世纪80年代ICP应用于质谱分析的电离源以来，ICP-MS已经成为元素分析中最重要的一项技术。
- ✓ 与传统的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)相比，从ICP-MS得到的谱图非常简单,仅由各个元素的同位素峰组成,因此背景干扰大大降低。
- ✓ 所分析的试样一般为溶液。

### 优点

图简单、选择性好；  
灵敏度高。

### 缺点

运行成本较高



### (3) 辉光放电

- ✓ 辉光放电是等离子体的一种形式，在低压气氛中进行，电场作用下，气体被击穿，电子和离子加速，轰击电极上物质。
- ✓ 试样可直接或与石墨粉混合成型后作为阳极；
- ✓ 利用辉光放电对试样进行蒸发、电离，产生离子流。

#### 放电模式

电容耦合射频放电；  
直流放电；  
脉冲直流放电。(可获得较大粒子流)

#### 特点

操作简单快速、精密度较高、价廉。特别适用于块状金属样品的快速分析。

◆ 作业：超级电容器在物质离子化装置上的应用？

## (4) 质量分析器

- 功能——将不同碎片离子按质荷比 $m/z$ 分开

类型

磁分析器

飞行时间分析器

四极滤质器

离子捕获分析器

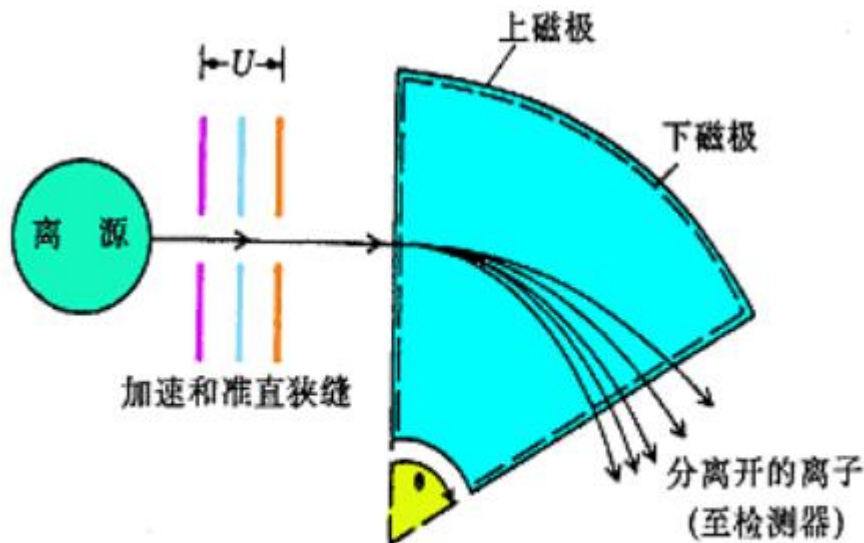
离子回旋共振分析器

## 1) 磁分析器

- **单聚焦性:** Magnetic sector spectrometer
- **双聚焦性:** Double focusing spectrometer

## ➤ 单聚焦型

- 用一个扇形磁场进行质量分析的质谱仪。

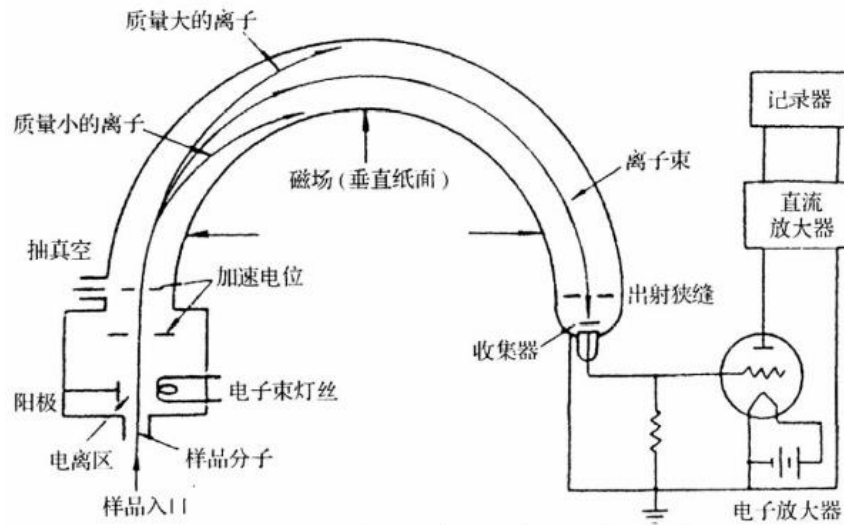


单聚焦磁分析器原理示意图

$$\frac{m}{q} = \frac{H^2 r^2}{2U}$$

$$R_m = K \frac{\sqrt{\frac{mU}{n}}}{B}$$

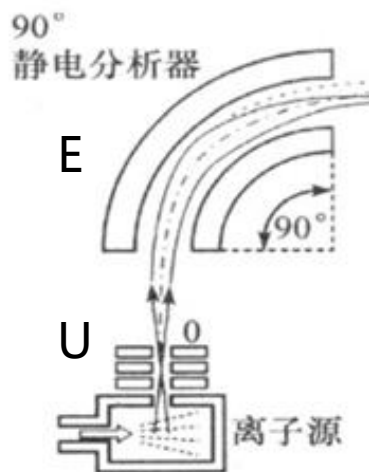
- ✓ **加速电压和磁场一定**时，电荷相同而质量不同的离子将沿着不同的轨道运动，磁场构成了一个质量分析器；
- ✓ **改变B和U**，可以使不同质量m的离子投射到同一轨道位置的检测器上
- ✓ 由离子电流强度计算离子的数量和待测物质的含量



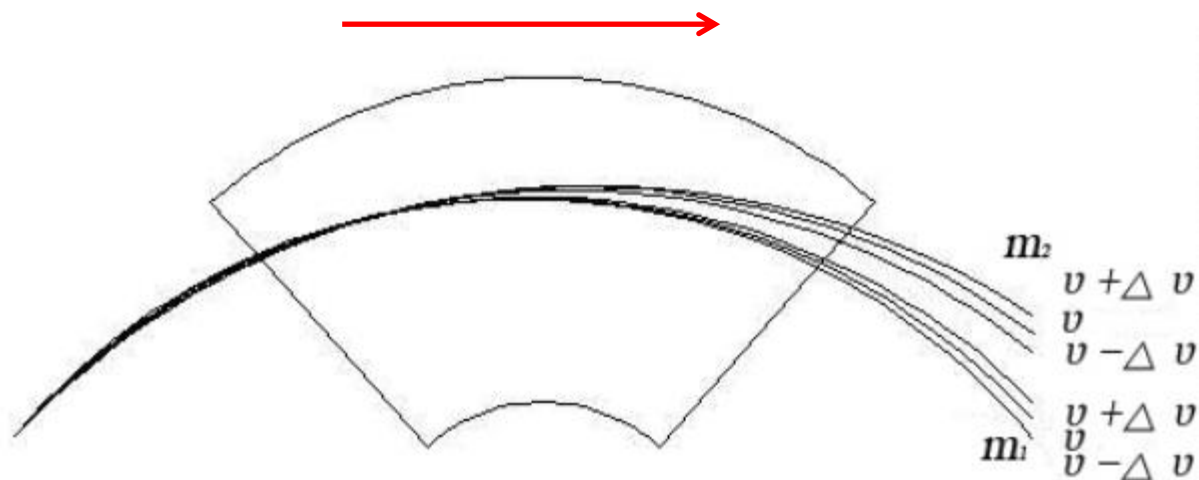
- 磁场具有类似棱镜色散性能，分离不同质量组分离子束，理想磁场还应具有透镜作用，使离子束聚焦；
- 扇形磁场具有**方向聚焦、质量色散、速度（能量）色散**的能力；
- 在一定的磁场 $B$ 、加速电压 $V$ 条件下，不同 $m/z$ 的离子运动半径不同；
- 检测器位置不变，改变 $B$ 、 $V$ ，可以实现质量扫描；

- ✓ 单聚焦质量分析器只是将 $m/z$  相同而入射方向不同的离子聚焦到一点（或称实现了方向聚焦）；
- ✓ 但对于 $m/z$  相同而动能（或速度）不同的离子不能聚焦，故其分辨率较低，一般为5000。（**为什么？**）

- 径向电场具有**速度（能量）色散**和方向聚焦的特性，是能量分析器，不起质量分离作用。对于质量相同的离子，起速度分离作用。



### 电场作用下的能量色散



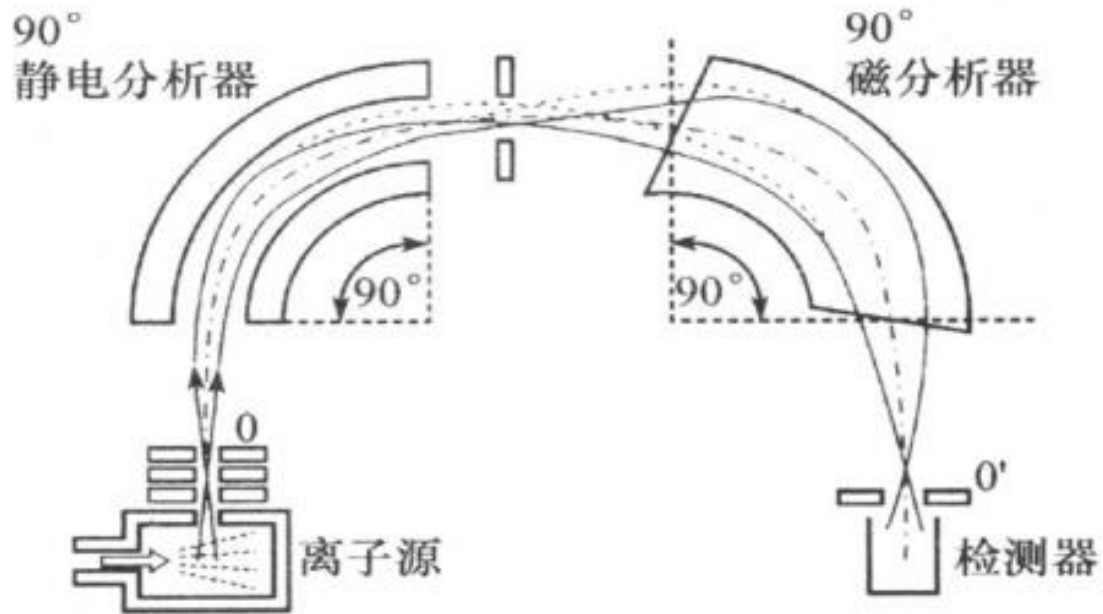
$$R_e = \frac{2U}{E} = \frac{mV^2}{EZ}$$

### 磁场作用下的逆向能量色散

- 静电场作用下，质量相同，能量不同的离子分散排列；
- 经一定能量排序的质量相同的离子，在电场和磁场作用下，可以实现能量聚焦；



# 双聚焦分析器：方向聚焦和能量聚焦

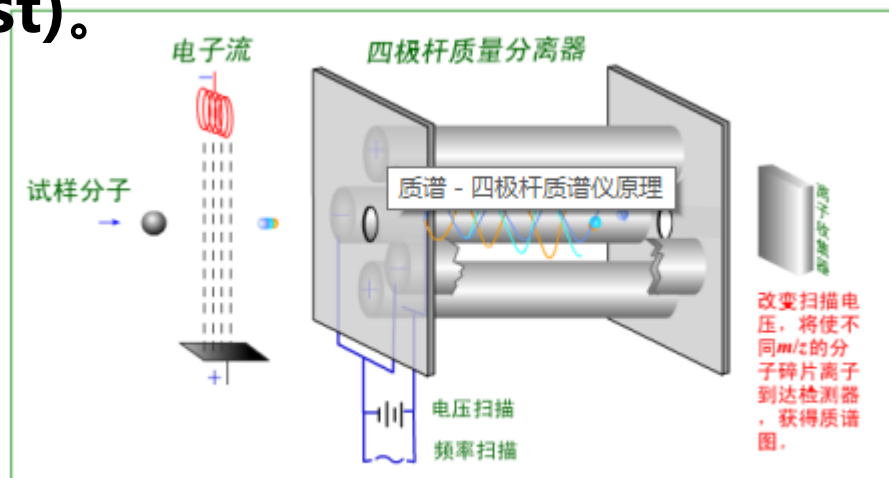


- ✓ 双聚焦分析器分辨率高达150,000;
- ✓ 造价也比较昂贵;

## 2) 四级杆质量分析器(Quadrupole mass filter)

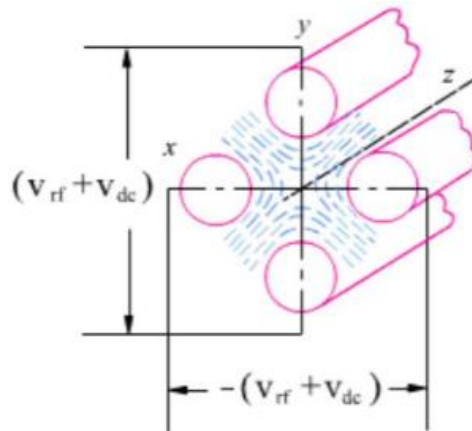
**过程：**在两个相对的极杆之间加射频电压( $U+V\cos t$ )，在另两个相对的极杆上加 $-(U+V\cos t)$ 。

- 与前述双聚焦仪的静电分析器类似，离子进入可变电场后，**只有具合适的曲率半径的离子可以通过中心小孔到达检测器。**



四级杆质谱仪原理

- 改变U和V并保持U/V比值一定，可实现不同m/z离子的检测。



YOUKU

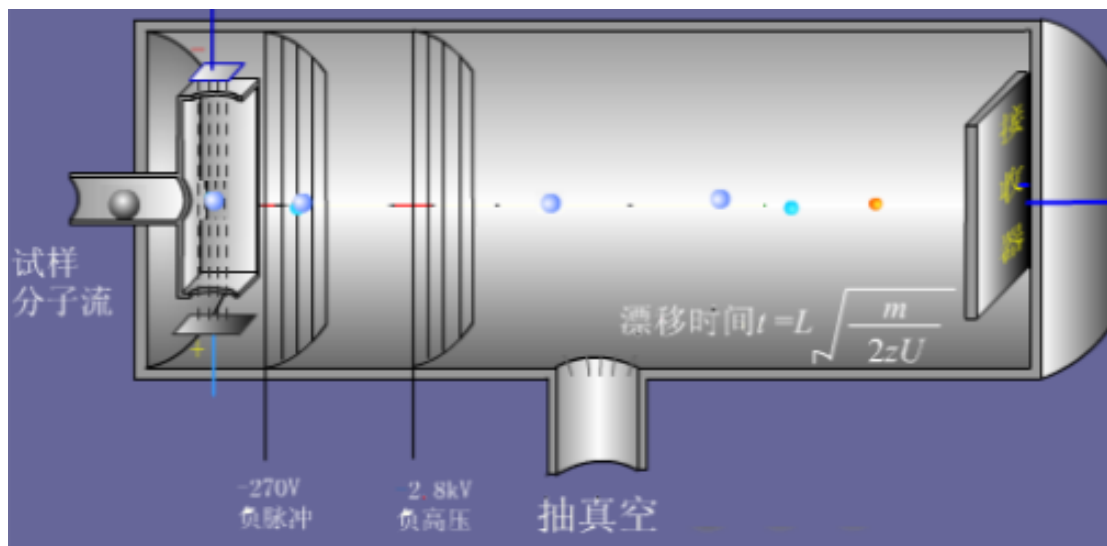


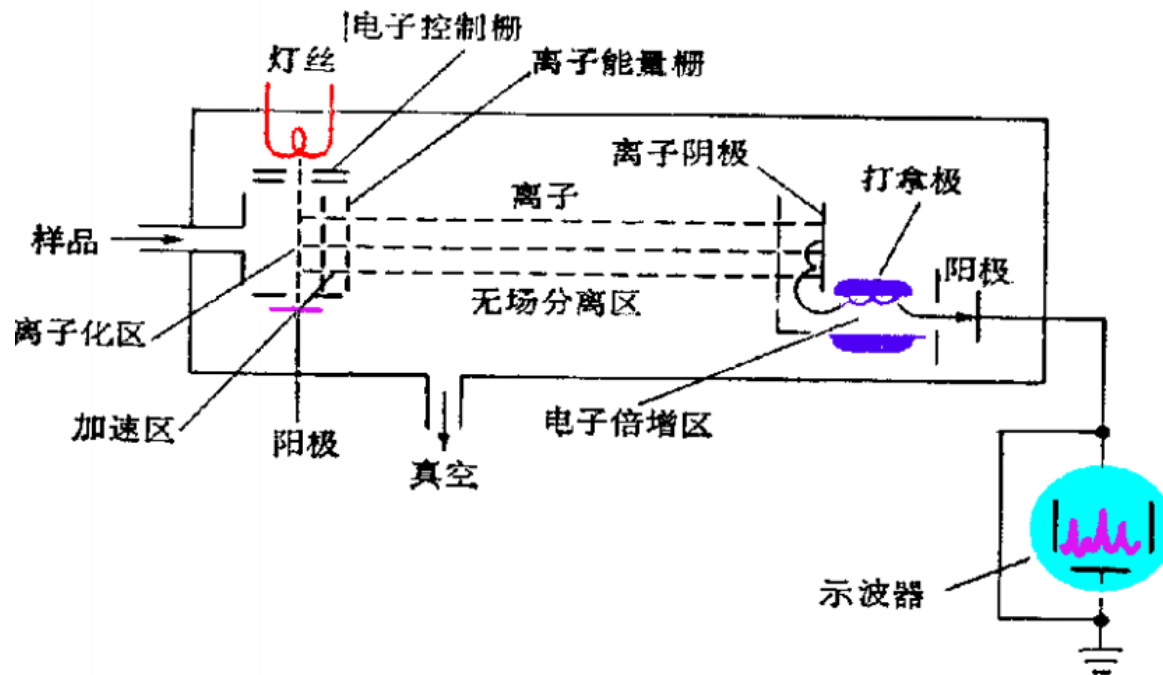


## 特点:

- 分辨率比磁分析器略低(max.2000);
- $m/z$ 范围与磁分析器相当;
- 传输效率较高;
- 体积小、质量轻、成本低;
- 扫描速度快, 可用于GC-MS 联用。

### 3) 飞行时间分析器(Time of flight, TOF)





**过程：**不同荷电碎片在飞出离子源的速度(动能)基本一致。某离子在到达无场漂移管前端时，其速度大小为：

$$v = \sqrt{\frac{2zU}{m}}$$

到达无场漂移管末端的时间为

$$t = \frac{L}{v} = \sqrt{\frac{m}{2zU}}$$

- 不同离子通过同一长度为L的无场漂移管所需时间相差：

$$\Delta t = L \frac{\sqrt{(m/z)_1} - \sqrt{(m/z)_2}}{\sqrt{2U}}$$

**Agilent 6510 Quadrupole Time-of-Flight LC/MS**



# 特点:

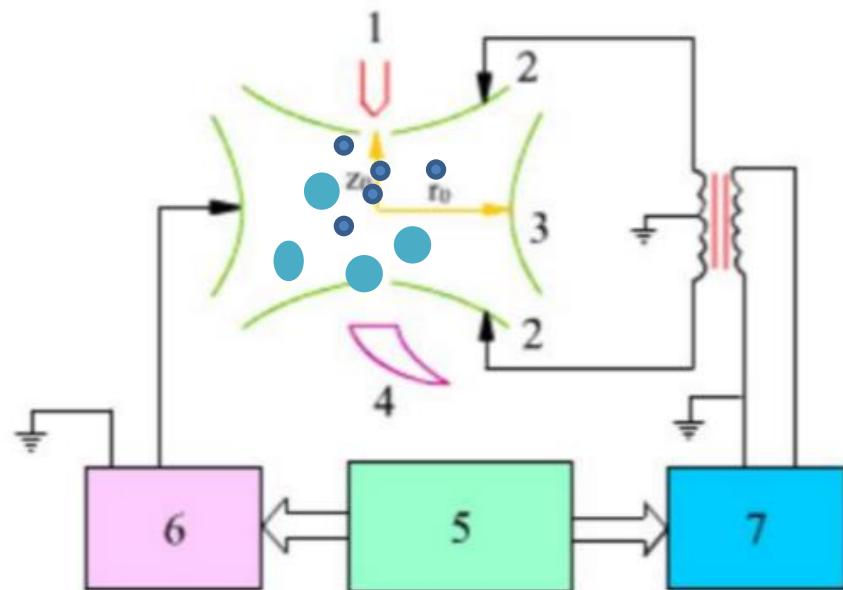
- 无需电场也无需磁场;
- 质量范围宽, 扫描速率快(1000幅/s), 可用于研究快速反应或与GC联用;
- 体积小, 操作容易;
- 分辨率比磁分析器稍差。(进入漂移管前离子时间分散、空间分散、能量分散) ;
- 可用于高质量离子分析 (生物大分子) ;



## 4) 离子阱质量分析器

- 通过电场或磁场将气相离子控制并储存一段时间的装置。

- 通过扫描射频电压值，使阱中离子的轨道一次变得不稳定，因此可以将离子从低 $m/z$ 到高 $m/z$ 依次甩出阱外检测



离子阱构造原理图

1-灯丝； 2-端帽； 3-环形电极； 4-电子倍增器；  
5-计算机； 6-放大器和射频发生器(基本射频电压)；  
7-放大器和射频发生器(附加射频电压)



**Thermo**  
SCIENTIFIC

# 离子阱质量分析器特点

- ✓ 结构简单、成本低且易于操作；
- ✓ 单一离子阱可实现多级串联质谱分析；
- ✓ 灵敏度高，较四级杆质量分析器高10~1000倍；
- ✓ 使用质量范围大（200~2000）；

表 6-3 不同质量分析器的性能比较

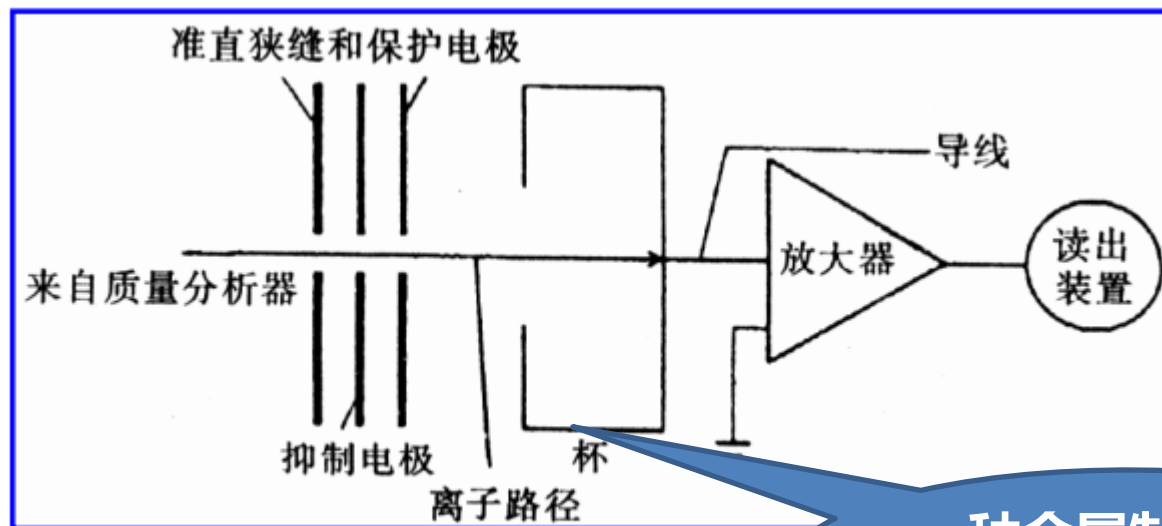
质量分析器	结构特点	扫描速率	分辨率	灵敏度	适用质量范围
磁扇形	磁场				
双聚焦	磁场+电场		++		
四极杆	四根金属杆	+			
飞行时间	漂移管	++	漂移管越长, 分辨率越高		宽
离子阱	端罩电极+环电极	+	+	++	宽
离子回旋共振	磁场+离子回旋	++	++	++	宽

## (5) 检测器

包括Faraday杯、电子倍增器、闪烁计数器、照相底片等。

### ➤ Faraday 杯

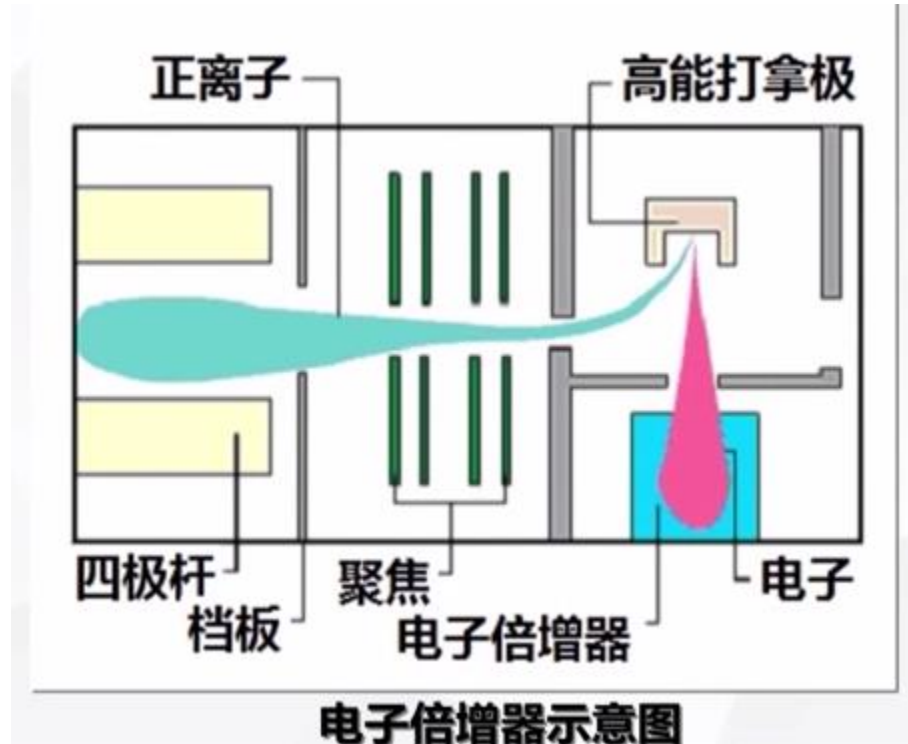
**特点：**可检测 $10^{-15}$ A的离子流，但不适于高加速电压下的离子检测（加速电压小于1kV,过高电压产生二次电子或二次离子）。



Faraday杯结构原理示意图

一种金属制设计成杯状

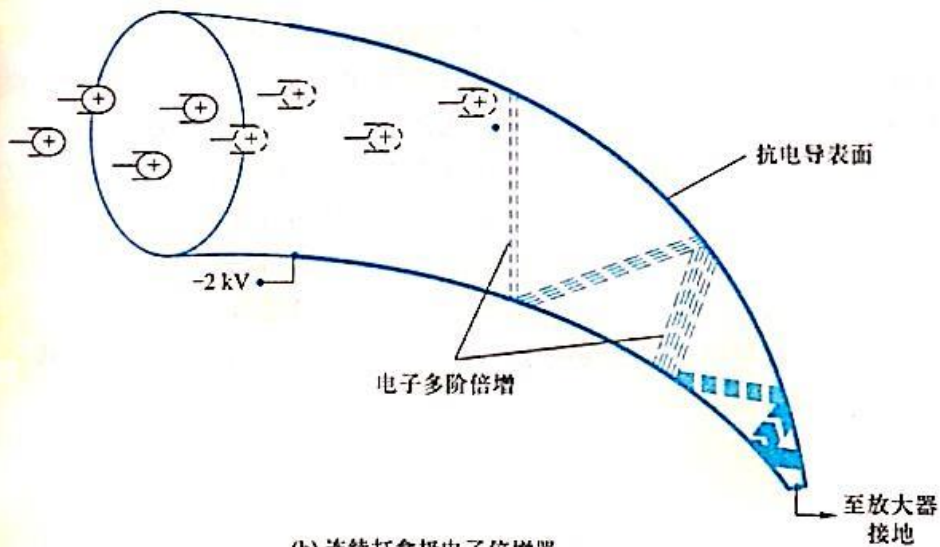
## ➤ 电子倍增器



- ✓ 离子打到高能打拿极 (dynode, 倍增电极) 产生电子;
- ✓ 电子经电子倍增器放大产生电信号;
- ✓ 信号增益与倍增器电压有关;



(a) 不连续打拿极电子倍增器



(b) 连续打拿极电子倍增器

图 6-12 不连续打拿极和连续打拿极电子倍增器示意图

- ✓ 打拿极被高能电子如光电子冲击后，发出大量(至少2倍)的二次电子，从而引起级联放大效应。打拿极常用铜-铍合金或银-镁合金制作。
- ✓ 有20个打拿极的电子倍增器可以得到方法 $10^7$ 倍的电流；
- ✓ 连续打拿极可以得到 $10^5$ 倍电流
- ✓ 电子倍增一可以提供高电流增益和十亿分之一的响应时间

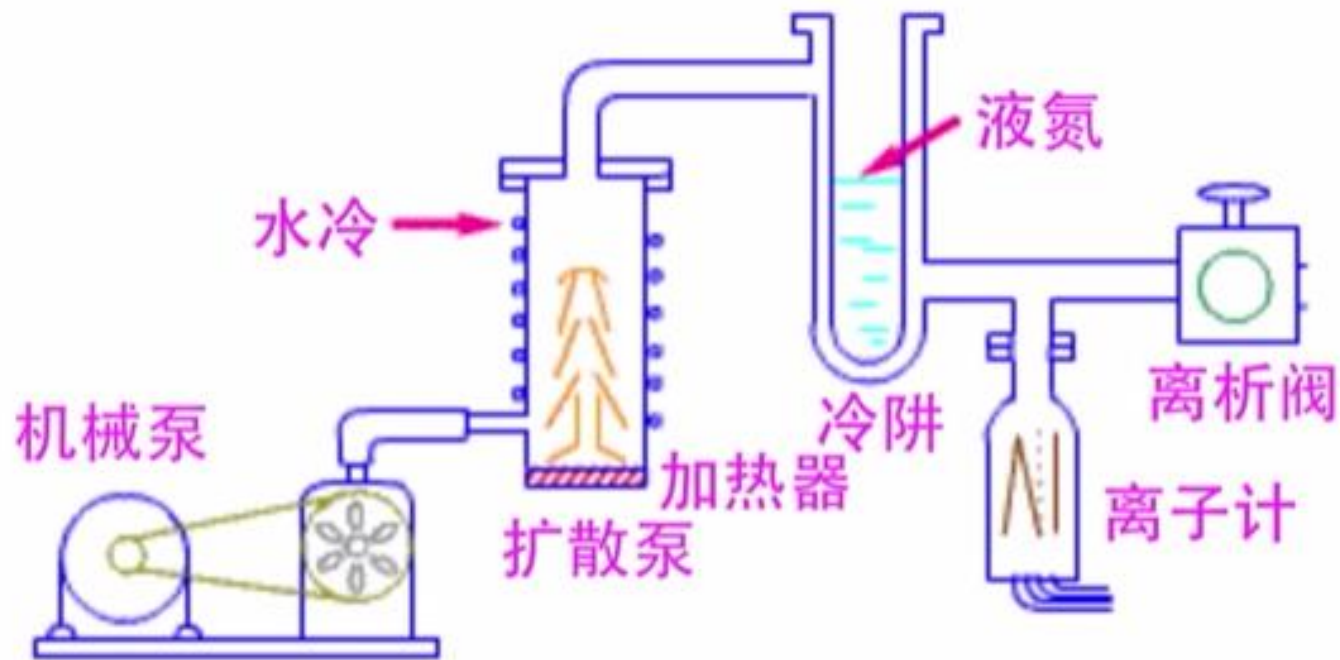
YOUKU





## (6) 真空系统

- **目的：**减少离子-碰撞损失；
- **真空度：**优于 $10^{-3}$  Pa；
- **真空度过低，将会引起：**
  - ✓ 大量氧会烧坏离子源灯丝；
  - ✓ 引起其它分子离子反应，使质谱图复杂化；
  - ✓ 干扰离子源正常调节；
  - ✓ 用作加速离子的几千伏高压会引起放电。
- 一般真空系统由机械真空泵和扩散泵或涡轮分子泵组成



质谱仪的典型真空系统

- ✓ 机械真空泵极限真空度为 $10^{-1}\text{Pa}$ ，不能满足要求；
- ✓ 扩散泵为高真空泵；性能稳定，启动慢；
- ✓ 涡轮分子泵，启动快，寿命不如扩散泵，但无污染

## 11.3 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)

火焰原子吸收光谱 (FAAS)

原子谱技术  
Atomic spectroscopy  
technology

石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES/AES)

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)

Table 2. Comparison of the Various Atomic Spectroscopy Techniques

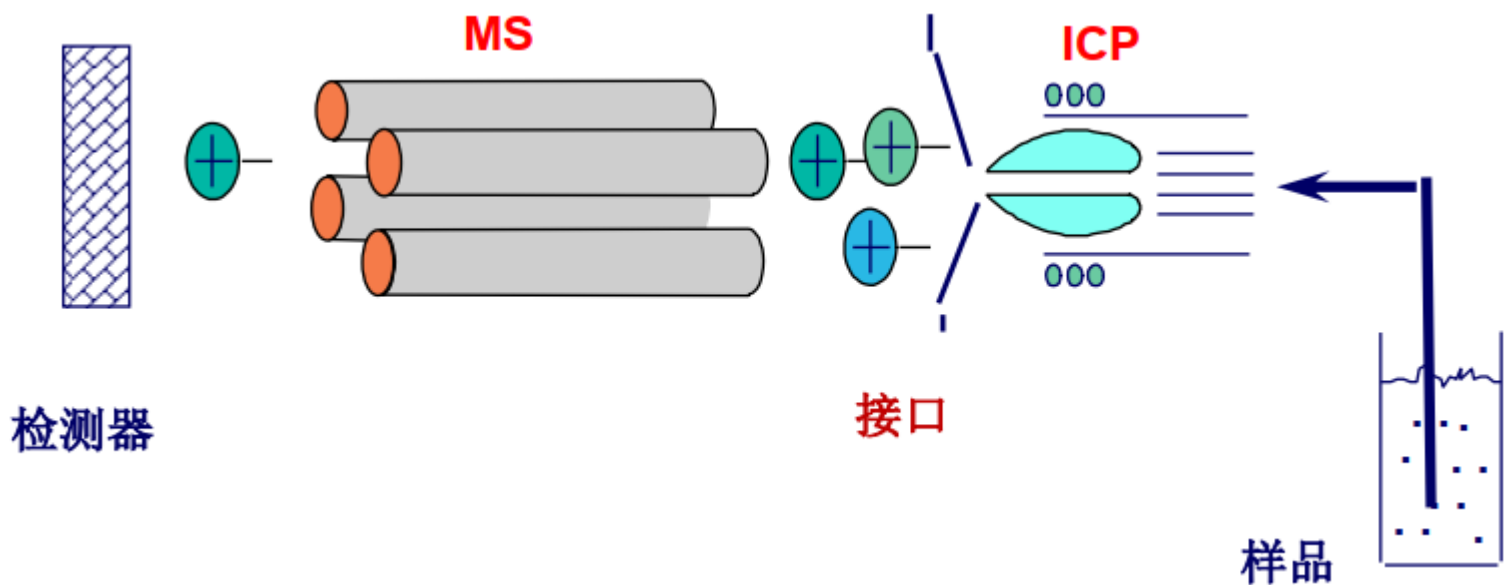
Criterion	FAAS	GFAAS	ICP-OES	ICP-MS
Detection limits	high ppb	sub ppb	sub ppb-ppm	sub ppt
Analytical capability	single element	single element	multielement	multielement
Sample throughput	~3-10 sec/ element/sample	~2-3 min/ element/sample	~1-5 min/sample	~1-4 min/sample
Dynamic range	mid ppm range	low ppm range	high ppm range	mid ppm range
Precision				
Short-term	0.1-1%	0.5-5%	0.1-2%	~0.5-2%
Long-term	1-2% (double-beam)	1-10%	~1-5%	< 4% (4 hours)
Interferences				
Spectral	few	very few	some	few
Chemical	many	many	very few	some
Physical	some	very few	some	some
Dissolved solids handling	up to 5%	up to 10%	up to 20%	< 0.2%
Elements applicable to	> 60	> 50	> 70	> 80
Sample volume required	4-8 mL/min	~0.2-1 mL	~1-2 mL/min	~0.02-2 mL/min
Semi-quantitative analysis	no	no	yes	yes
Isotopic analysis	no	no	no	yes
Ease-of-use	very easy	more difficult	easy	more difficult
Method development	easy, cookbooks	fairly easy, cookbooks	fairly easy	more difficult
Unattended operation	no, flammable gas	yes	yes	yes
Initial costs	low	med	high	very high
Operating costs	low	high	med	high
Cost per sample (overall)	low	med	low	med

# Atomic Spectroscopy Comparison of Instruments

<b>Instrument</b>	<b>Cost</b>	<b>Speed</b>	<b>Sensitivity</b>
Flame-AA	Low (~\$10-15K)	Slow	Moderate (~0.01 ppm)
GF-AA	Moderate (~\$40K)	Slowest	Very Good
Sequential ICP- AES	Moderate	Medium	Moderate
Simultaneous ICP-AES	High	Fast	Good
ICP-MS	Highest (~\$200K)	Fast	Excellent

# (1) ICP-MS技术及原理

- **ICP-MS**一般指的是以四级杆为质量分析器的**ICP-QMS**。此外，还有高分辨质谱，如**ICP-TOF-MS**等。
- **ICP-MS**是以独特的**接口技术**将电感耦合等离子体(**ICP**)的**高温电离特性**与四极杆质量分析器(**MS**)的**快速灵敏扫描**的点相结合而形成一种元素和同位素分析技术。



# ICP-MS分析原理

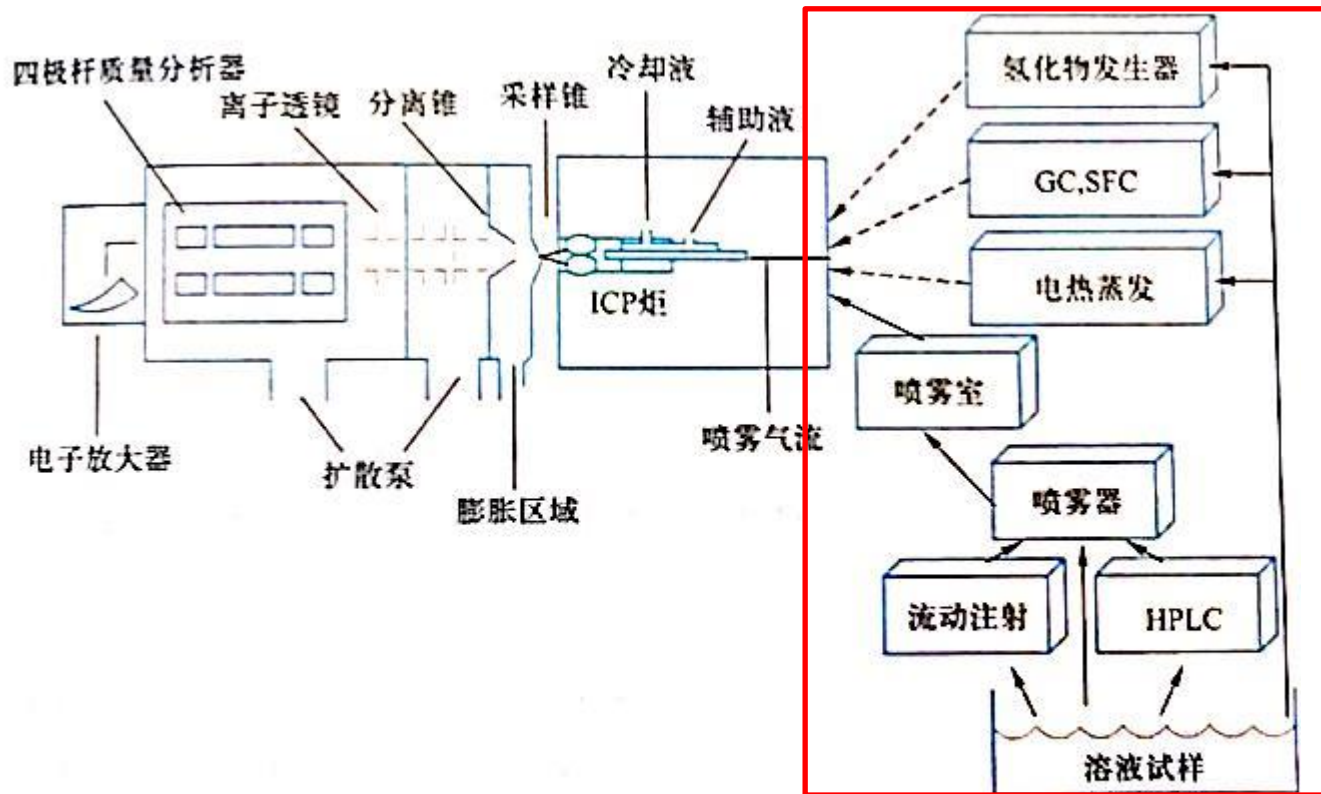


图 6-13 ICP-MS 系统示意图

虚线表示气体试样引入；实线表示液体试样引入

- 测定时样品由载气（氦气）引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体中心区

# ICP-MS分析原理

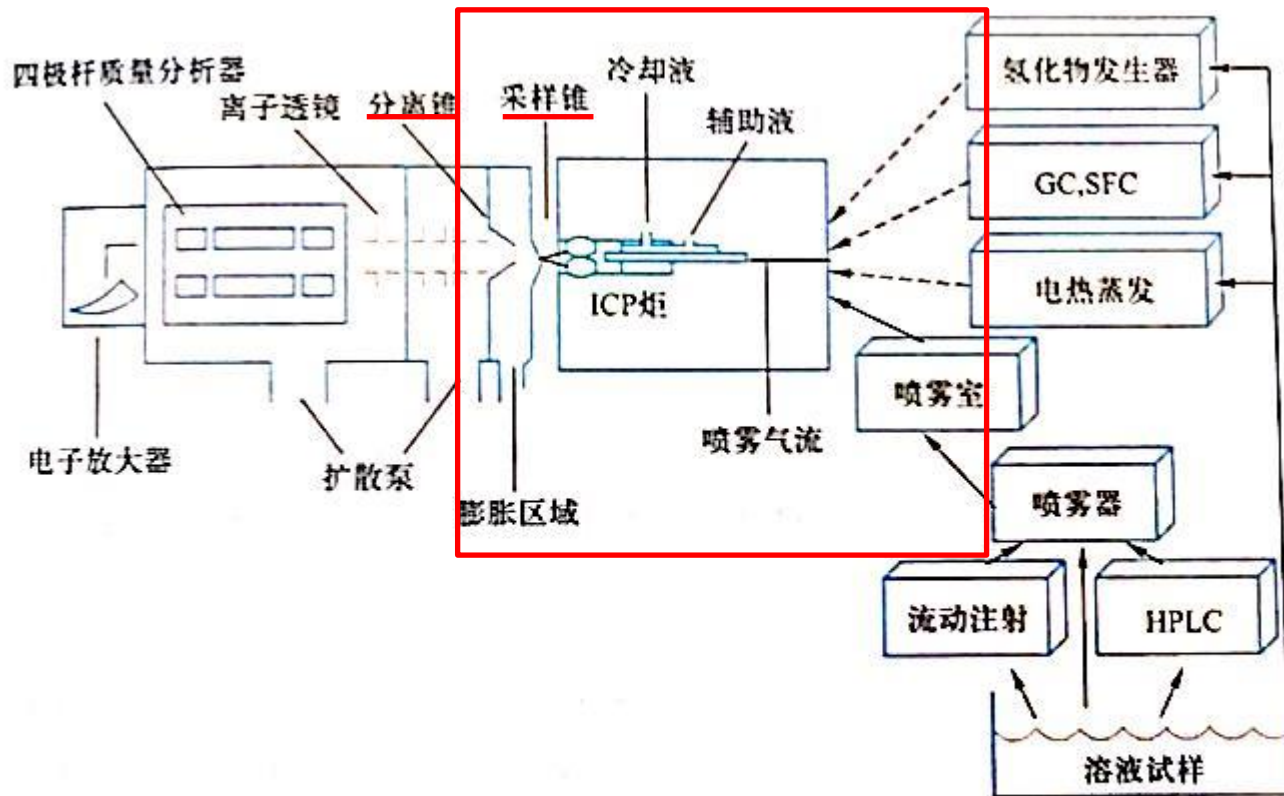


图 6-13 ICP-MS 系统示意图

虚线表示气体试样引入；实线表示液体试样引入

- 在高温和惰性气氛中被去溶剂化、汽化解离和电离转化成带正电荷的正离子，经离子采集系统（采样锥、冷却液、膨胀区、分离锥等）进入质谱仪



# ICP-MS分析原理

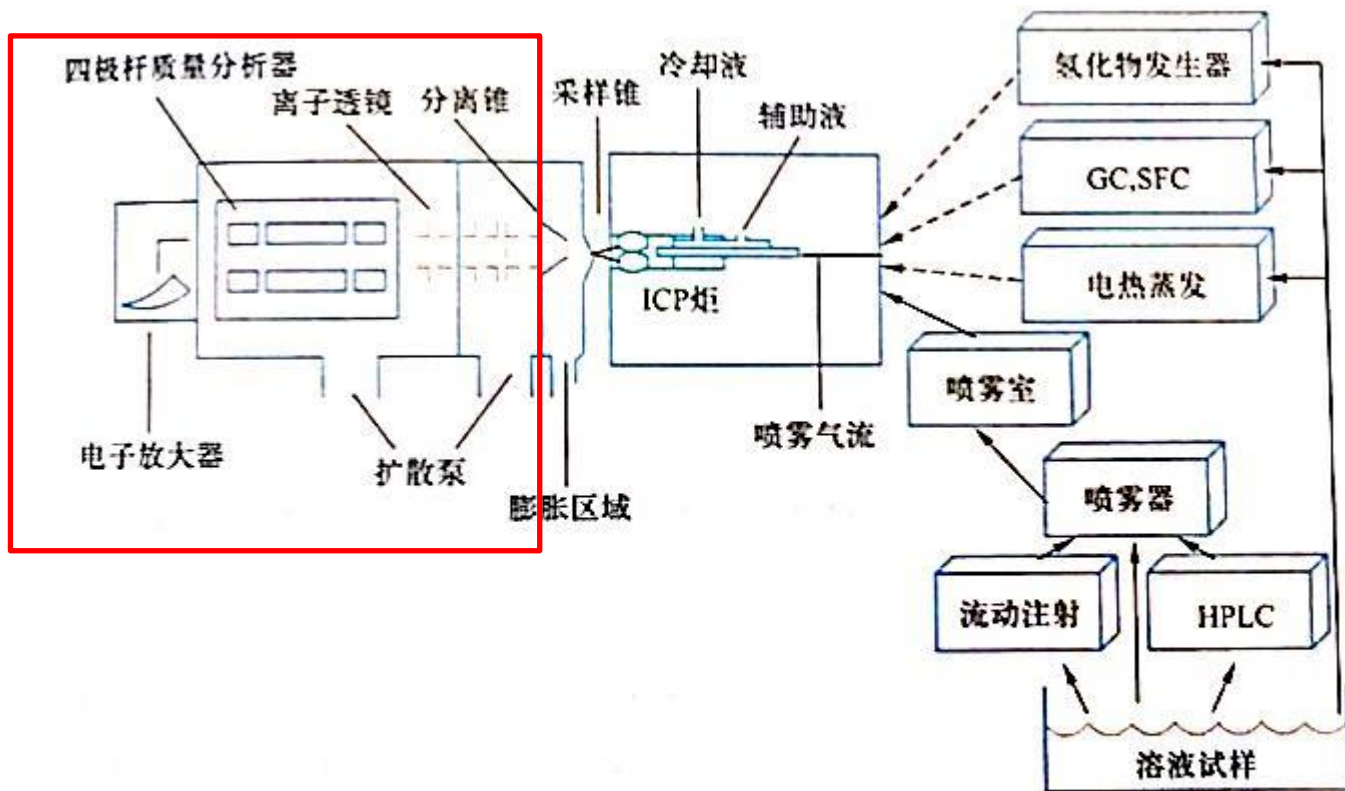


图 6-13 ICP-MS 系统示意图

虚线表示气体试样引入；实线表示液体试样引入

- 质谱仪根据质荷比进行分离，根据元素质谱峰强度测定样品中相应元素的含量

# ICP-MS分析原理

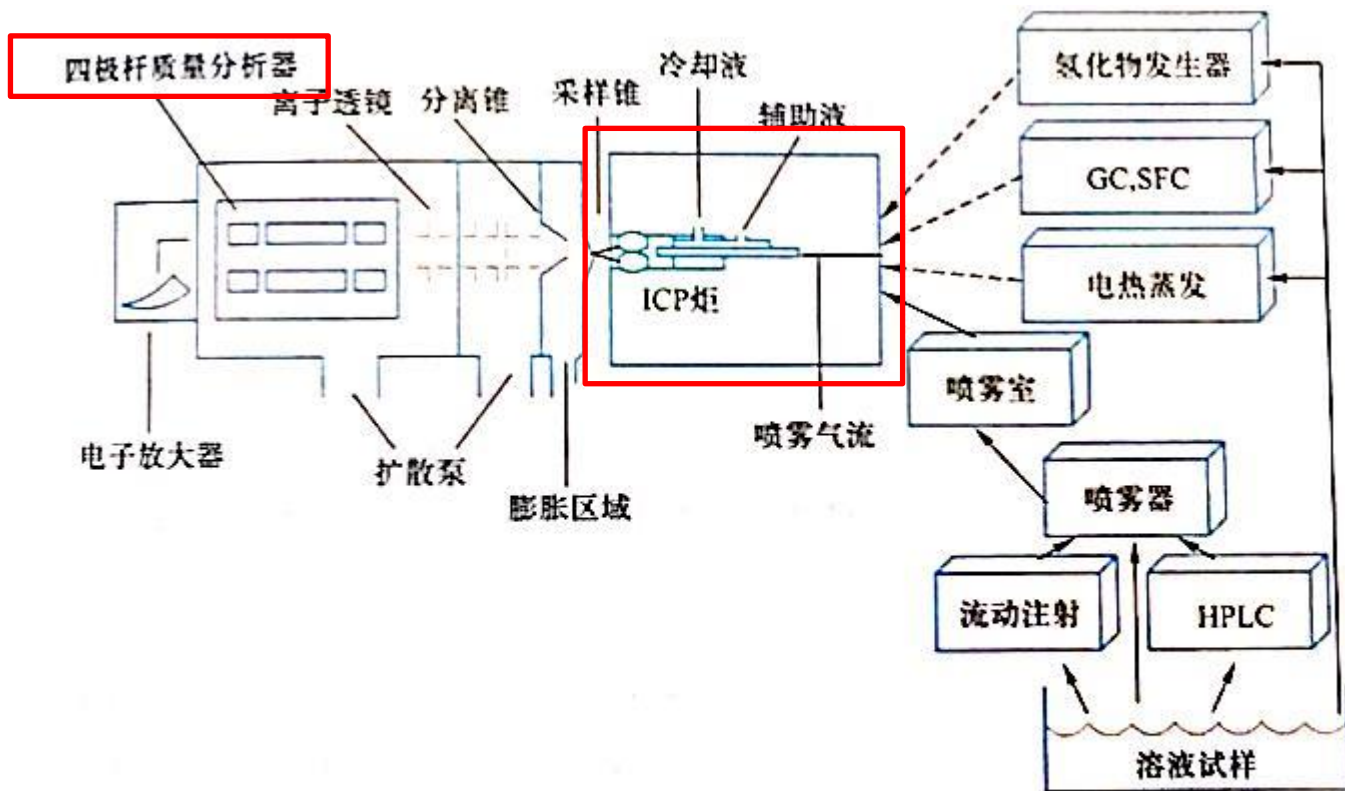


图 6-13 ICP-MS 系统示意图

虚线表示气体试样引入；实线表示液体试样引入

- 电感耦合等离子体 (ICP) 离子源；
- 四级杆质量分析器 (MS)



**Thermo**  
SCIENTIFIC

## 二、ICP-MS技术特点

### 优点

- 1、分析元素覆盖面广（可达**73**元素），分析速度快
- 2、检出限低（多数元素检出限为**ppb-ppt**级）
- 3、线性范围宽（可达**9**个数量级）
- 4、谱图干扰少（原子量相差**1**可以分离）
- 5、能进行同位素分析
- 6、多种进样技术联用（色谱，激光烧蚀等）

# 多种联用技术



**GC-ICP-MS**



**LC-ICP-MS**



**CE-ICP-MS**

# 三、ICP-MS干扰及消除

## • ICP-MS干扰

### 质谱干扰

- ✓ 同量异位素重  
( $^{115}\text{In}^+ / ^{115}\text{Sn}^+$ ;  $^{40}\text{Ca}^+ / ^{40}\text{Ar}^+$ )
- ✓ 多原子或加合离子
- ✓ 难熔氧化物和强氧化物离子  
( $^m\text{MOH}^+ / ^{m+1}\text{MO}^+$ )
- ✓ 双电荷离子  
( $^{140}\text{Ce}^{2+} / ^{70}\text{Zn}^+$ )

51V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}, ^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$
52Cr	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}, ^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}, ^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}, ^{37}\text{Cl}^{14}\text{NH}$
53Cr	$^{36}\text{Ar}^{16}\text{OH}, ^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}, ^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}, ^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}, ^{40}\text{Ar}^{12}\text{CH}$
54Fe	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}, ^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}$
55Mn	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}, ^{23}\text{Na}^{32}\text{S},$
56Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}, ^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$
57Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}, ^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$
58Ni	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}, ^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}, ^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$
59Co	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{OH}, ^{41}\text{K}^{18}\text{O}, ^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$
60Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}, ^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$
61Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{OH}, ^{38}\text{Ar}^{23}\text{Na}, ^{23}\text{Na}^{37}\text{OH}$
63Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}, ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}, ^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{37}\text{Cl}$
64Zn	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2, ^{32}\text{S}_2, ^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}, ^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}, ^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$
65Cu	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}, ^{32}\text{S}_2\text{H}, ^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}, ^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}, ^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}$
66Zn	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2, ^{32}\text{S}^{34}\text{S}, ^{33}\text{S}_2, ^{48}\text{Ca}^{18}\text{O}$
67Zn	$^{32}\text{S}^{34}\text{SH}, ^{33}\text{S}_2\text{H}, ^{48}\text{Ca}^{18}\text{OH}, ^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}, ^{16}\text{O}_2^{35}\text{Cl}$
68Zn	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2, ^{34}\text{S}_2$
69Ga	$^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2\text{H}, ^{34}\text{S}_2\text{H}, ^{16}\text{O}_2^{37}\text{Cl}$
70Zn	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2, ^{35}\text{Cl}_2$
71Ga	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}_2\text{H}$
72Ge	$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}, ^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}, ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2$
73Ge	$^{40}\text{Ar}^{33}\text{S}, ^{35}\text{Cl}^{37}\text{OH}, ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}_2\text{H}$
74Ge	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}, ^{37}\text{Cl}_2$
75As	$^{40}\text{Ar}^{34}\text{SH}, ^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}, ^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$
77Se	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}, ^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$
78Se	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$
80Se	$^{40}\text{Ar}_2, ^{40}\text{Ca}_2, ^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}, ^{40}\text{Ar}^{39}\text{KH}, ^{79}\text{BrH}$

# 三、 ICP-MS干扰及消除

## • ICP-MS干扰

### 质谱干扰

- ✓ 同量异位素重
- ✓ 多原子或加物子
- ✓ 难熔氧化物离子
- ✓ 双电荷离子

### 非质谱干扰

- ✓ 基体效应（包括各类物理干扰）
- ✓ 记忆效应
- ✓ 进样效率改变
- ✓ 离子化效率改变
- ✓ 空间电荷效应
- ✓ 样品沉积

## (1) ICP-MS质谱干扰消除技术

- ✓ 最佳化仪器参数(减少引入ICP的水和溶剂)
- ✓ 选择无干扰同位素
- ✓ 数学校正方法
- ✓ 冷等离子体技术 (降低载气电离效率)
- ✓ 高分辨质量分析器
- ✓ 消除基体 (前处理)
- ✓ 碰撞/反应池技术 (体积不同, 小分子和多原子离子碰撞几率不同, 反应动力学及热力学差异)



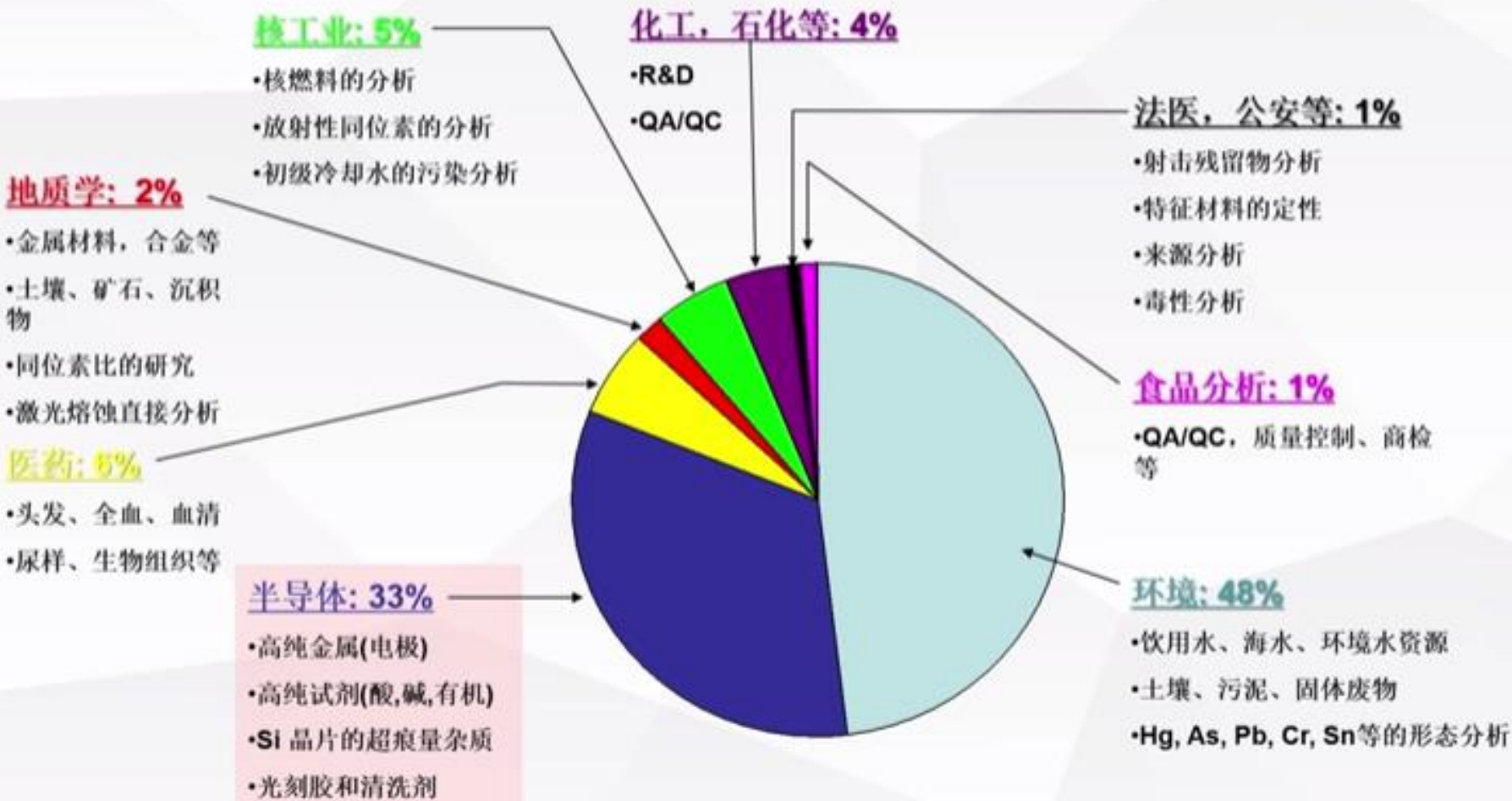
## (2) ICP-MS非质谱干扰消除技术

- ✓最佳化仪器参数
- ✓采用内标法
- ✓基体匹配
- ✓标准加入法
- ✓稀释
- ✓更换进样系统

# 四、 ICP-MS分析方法

- 定性分析 (**多元素分析**)
- 半定量分析 (**已知浓度-未知浓度**)
- 定量分析
  - ✓ 外标法
  - ✓ 内标法 (**应用最多**)
  - ✓ 标准加入法 (**同位素稀释法**)
  - ✓ 同位素比值法 (**稳定同位素丰度比**)

# 五、ICP-MS典型应用



# 本章要点

- ✓ 质谱法的分类
- ✓ 原子质谱法的基本原理;
- ✓ 原子质谱仪的主要性能指标
- ✓ 原子质谱仪器的基本组成;
- ✓ 原子质谱仪器各部件的功能
- ✓ 电感耦合等离子体质谱法的基本装置
- ✓ ICP-MS的干扰、消除方法及应用。

# 作业

✓ **超级电容器在物质离子化装置上的应用可行性?**